

天然海水微生物对5083铝合金初期 腐蚀行为的影响

刘海霞^{1,2} 杜向前^{1,2} 段继周¹ 翟晓凡^{1,2} 侯保荣¹

1. 中国科学院海洋研究所 中国科学院海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室 青岛 266071;

2. 中国科学院大学 北京 100049

摘要: 利用荧光电子显微镜、扫描电镜及能谱表面分析技术和开路电位、电化学阻抗谱、动电位极化电化学技术研究了在天然海水中浸泡初期,天然海水微生物对5083铝合金腐蚀行为的影响。结果表明,在天然海水中,铝合金表面形成良好的生物膜。电化学结果表明,在天然海水中铝合金腐蚀电位负移,点蚀电位正移,电荷转移电阻增大,说明短期浸泡时,天然海水生物膜的形成可以抑制其腐蚀,尤其对点蚀具有明显的抑制作用。在无菌海水中,随时间的增长,铝合金的腐蚀也受到一定程度的抑制,原因是锈蚀产物的形成对铝合金具有一定的保护作用。

关键词: 5083 铝合金 天然海水 腐蚀抑制 生物膜

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)01-0051-07

Effect of Microorganism on Initial Corrosion Behavior of 5083 Aluminum Alloy in Natural Seawater

LIU Haixia^{1,2}, DU Xiangqian^{1,2}, DUAN Jizhou¹, ZHAI Xiaofan^{1,2}, HOU Baorong¹

1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology,
Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Effect of biofilms on corrosion behavior of 5083 Al-alloy (5083AA) in natural seawater was investigated by means of epifluorescence microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy as well as measurements of open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves. Results showed that biofilms could form on the surface of 5083AA in natural seawater and acted as a protective layer for the substrate; moreover, in comparison with those in sterile seawater, the open circuit potential of the alloy was lower and the electron charge resistance (R_{ct}) of the alloy was higher in natural seawater, which may be related with the reduction of cathodic reaction and microbiological corrosion inhibition on the alloy surface respectively. The microbiological corrosion inhibition may be due to the oxygen consumption by bacteria respiration and the existence of protective biofilms. On the other hand, the corrosion of 5083AA alloy could be inhibited in sterile medium to a certain extent, and this may be due to the formation of corrosion products on the alloy surface.

Key words: 5083 aluminum alloy (5083AA), natural seawater, corrosion inhibition, biofilm

定稿日期: 2015-03-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643304) 和海洋公益性行业科研专项经费项目 (201405013-4) 资助

作者简介: 刘海霞, 女, 1989年生, 硕士生

通讯作者: 段继周, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn, 研究方向为生物防损和微生物腐蚀

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.055

1 前言

在水环境中,微生物容易在金属材料表面形成生物膜,生物膜能够通过其代谢活动改变金属材料表面的化学性质及其周围的微环境(如pH值、溶解氧等),引起金属材料发生微生物腐蚀(MIC),破坏金属材料结构,导致金属构件过早失效。人们围绕着硫酸盐还原菌(SRB)引起的厌氧微生物腐蚀进行了大量的研究,提出了SRB加速金属材料腐蚀的不同机理^[1-6],但也有研究发现部分好氧和兼性微生物膜能够抑制碳钢、铝合金、铜等金属腐蚀^[7-10]。在此基础上出现了利用可再生生物膜来控制金属腐蚀的研究报道^[11-13]。微生物对金属腐蚀的抑制机理主要包括:好氧生物膜通过好氧呼吸作用消耗金属表面的溶解氧,降低与金属表面接触的氧浓度,同时,生物膜作为一层物理阻挡层,阻止氧气向金属表面扩散,从而减缓金属表面的溶解反应,抑制金属的腐蚀^[7,14-17];生物膜分泌的代谢产物能够与金属离子耦合,在金属表面形成一层稳定的保护膜,抑制金属的腐蚀^[18-10,18]; *Bacillus licheniformis* ATCC、*Bacillus subtilis* 等生物膜也能够通过其代谢活动分泌一些具有缓蚀作用的物质来抑制金属的点蚀^[19,20];另外,生物膜还可以通过其他代谢活动(如铁呼吸^[21-24]等)来抑制金属的腐蚀;近年来研究发现,一些电活性生物膜能够通过氧化培养基中的有机电子供体,将电子传递到不锈钢表面,从而具有抑制不锈钢点蚀的作用^[25-28]。微生物膜/金属界面的反应机理比较复杂,一般是通过多种形式共同作用抑制金属腐蚀过程,目前,尚无法只通过一种机理来解释微生物膜对金属腐蚀的抑制作用。

5083 铝合金又称防锈铝,属于 Al-Mg 系列合金,由于其密度低、强度高、可焊性好、加工性能良好以及耐蚀性能良好等特点,常被用作舰船的船体结构材料。虽然 5083 铝合金具有较好的耐蚀性能,但是在盐雾、硝酸盐等环境中仍然面临严峻的腐蚀(以点蚀为主)问题,从而影响舰船的正常使用,并最终缩短舰船的使用寿命。研究发现,在人工海水介质中,微生物存在下,铝合金的腐蚀得到很好的抑制^[17,29],使用抗生素将 2024 铝合金表面的生物膜杀死后,点蚀在几个小时后出现^[30]。铝合金作为舰船用材,在海洋环境中有着广泛应用,其在海水中的腐蚀情况也得到了一定研究。然而,关于天然海水中微生物因素对 5083 铝合金腐蚀行为影响的研究很少,本文初步探讨好氧条件下,短期天然海水浸泡周期内,天然海水微生物对 5083 铝合金腐蚀行为的影响。

2 实验方法

实验材料选用轧制状态的 5083 铝合金,其化学成分(质量分数,%)为:Mg 4.0~4.9, Mn 0.4~1.0, Si 0.4, Fe 0.4, Ti 0.2, Cu 0.1, Cr 0.1~0.3, Zn 0.3, Al 余量。机械加工成直径为 1 cm、厚度为 0.9 cm 的圆柱形规格,分别用于电化学实验和表面分析实验,其中用于电化学实验的试样一面焊接导线,并用环氧树脂密封,仅保留一个 $\Phi 1$ cm 的表面作为工作面,封装后的工作电极面积为 0.785 cm²。实验前,用 SiC 水相砂纸将试样工作面经过 400#、600#、800#、1200# 逐级打磨,并用无水乙醇脱脂,然后用蒸馏水清洗,最后放入无水乙醇中超声 5 min,取出放入真空干燥器内,备用。实验前,将试样在紫外灯下照射 30 min 进行灭菌。

实验用天然海水取自青岛海滨第二海水浴场经过滤沙净化的海水,净化海水的盐度为 33.4‰~35.5‰,溶解氧为 5~7 mg/L, pH 值为 7.8~8.1,实验温度为 30 ℃。对照实验中所使用的灭菌海水是通过 0.22 μ m 的滤膜过滤所得,灭菌海水的各项参数指标与天然海水的各项参数指标基本相同。实验过程中,从实验开始到实验结束,天然海水每周更换一次,而灭菌海水不更换。

电化学实验采用三电极体系,5083 铝合金电极为工作电极,铂片(1.5 cm×1.5 cm)为辅助电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电化学测试系统为 Solotron 1287/1260 电化学工作站,电化学阻抗谱(EIS)在开路电位(OCP)下进行,施加 10 mV 正弦波电压扰动信号,测试的频率范围为 0.01~10⁵ Hz。动电位极化曲线扫描起始电位为 -0.35 V vs OCP,当扫描电位达到击穿电位时,停止扫描,扫描速率为 0.5 mV/s。

将灭菌海水中浸泡后的试样取出,依次用浓度为 50%、70%、90%和 100%的乙醇脱水 15 min,然后进行真空超临界干燥,表面喷金,利用场发射式扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6700F)和 X 射线能谱仪(EDS, OXFORD INSTRUMENTS INCAx-sight X)进行表面分析。天然海水中浸泡的试样,取出后先利用灭菌 PBS 溶液冲洗表面 3 次,用 5%的戊二醛(使用灭菌 PBS 溶液配制)固定 2 h,然后经逐级脱水、干燥、喷金用于 SEM 和 EDS 分析。

3 结果与讨论

3.1 开路电位(OCP)变化

图 1 所示为 5083 铝合金电极分别在天然海水和灭菌海水中的开路电位变化曲线。由图可看出,在灭菌海水中,铝合金的 OCP 在开始阶段发生波动,

浸泡 4 d 后开始发生负移,直至浸泡第 8 d 达到最小值 -0.807 V,随后基本保持稳定。在天然海水,铝合金的 OCP 在开始阶段发生快速的负移,由浸泡前的 -0.842 V 负移至浸泡第 6 d 的 -0.991 V,而后,又发生正移,由浸泡第 6 d 时的 -0.991 V 正移至浸泡第 15 d 时的 -0.865 V。

在整个实验周期内,铝合金在天然海水中的 OCP 较其在灭菌海水中的 OCP 发生负移,实验结果与 Nagniub 等^[16,17]报道的一致,这主要是因为铝合金表面形成的好氧及兼性生物膜,能够通过好氧呼吸作用降低铝合金表面的溶解氧含量,另外,生物膜本身及其分泌的胞外聚合物 (EPS) 又可以作为物理

阻挡层,阻止体相中的溶解氧向电极表面扩散,导致电极表面的阴极反应变慢^[14]。

3.2 电化学阻抗谱 (EIS) 测量结果

如图 2 所示为 5083 铝合金电极分别在灭菌海水 (图 2a) 和天然海水中 (图 2b) 不同浸泡时间下的 Nyquist 图。从图 2a 可看出,在灭菌海水中,铝合金从浸泡开始到浸泡第 4 d,其电化学阻抗谱圆弧直径发生增大,直到浸泡第 18 d,达到最大值,随后又发生减小,说明从浸泡开始到浸泡第 4 d,铝合金腐蚀受到抑制作用,直到浸泡第 18 d,这种腐蚀抑制作用达到最强,而浸泡第 18 d 后,这种腐蚀抑制作用又开始减弱。从图 2b 可看出,在天然海水中,铝合金从浸泡开始到浸泡第 6 d,其电化学阻抗谱圆弧直径逐渐增大,至浸泡第 19 d,达到最大值,之后基本保持稳定,说明铝合金从开始浸泡腐蚀受到抑制,直到浸泡第 19 d,这种腐蚀抑制作用达到最强,之后基本保持稳定。

根据铝合金在灭菌海水和天然海水中整个浸泡周期中的 Nyquist 图特征,并且依据所选择拟合电路使得到的拟合结果方差达到最小值原则,本文选择图 3a 所示的等效电路分别对铝合金在灭菌海水和天然海水中浸泡前的 EIS 进行拟合,选择图 3b 所示的等效电路对铝合金在灭菌海水中浸泡前 4 d 和在天然海水中浸泡其他天数的 EIS 进行拟合,选择图 3c 所示的等效电路对铝合金在灭菌海水中浸泡 4 d 后的 EIS 进行拟合。图中 R_s 表示溶液电阻, C_{dl} 代表

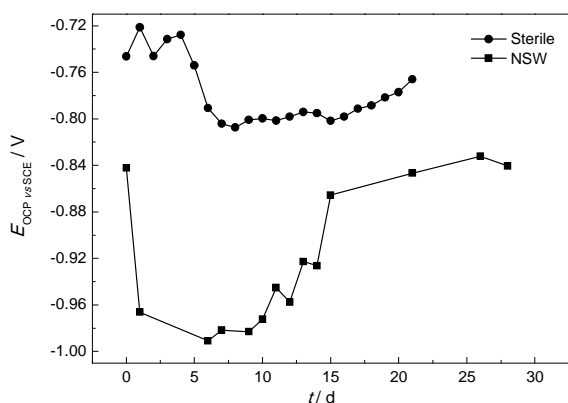


图 1 5083 铝合金电极在灭菌海水和天然海水中的开路电位 (OCP)

Fig.1 Open circuit potential (OCP) of 5083 AA in sterile and natural seawater

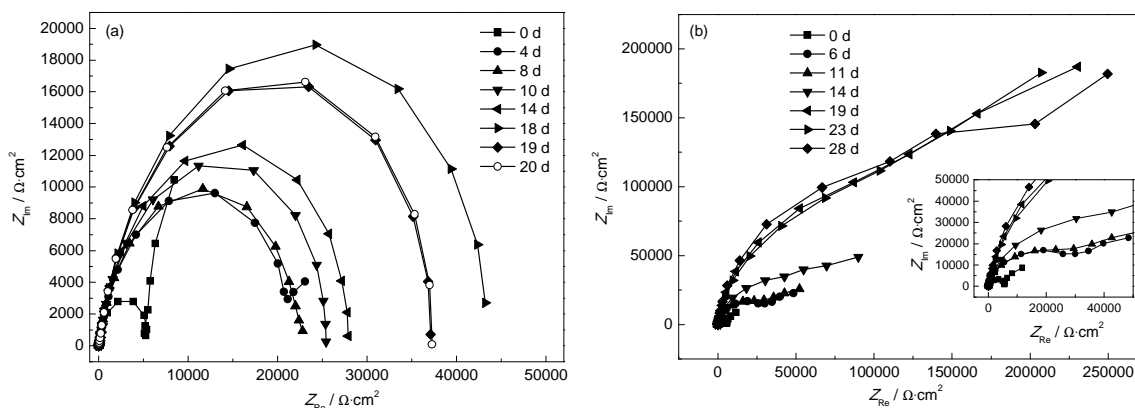


图 2 5083 铝合金分别在灭菌海水和天然海水中不同浸泡时间下的 Nyquist 图

Fig.2 Nyquist plots of 5083 AA immersed in sterile seawater (a) and natural seawater (b) for different days

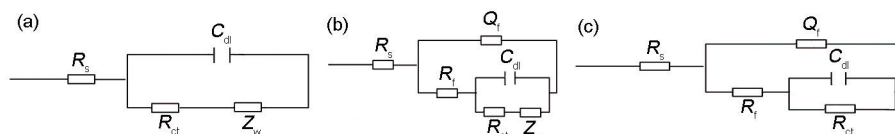


图 3 5083 铝合金电极分别在灭菌海水和天然海水中不同浸泡时间下的电化学阻抗谱拟合电路图

Fig.3 Equivalent circuit models of 5083 AA exposed to sterile seawater ((a) 0 d; (b) 4 d; (c) 8, 10, 14, 18, 19 and 20 d) or natural seawater ((a) 0 d; (b) other days) for different days

电极的表面双电层电容, R_{ct} 代表电极表面的电荷传递电阻, Q 代表电极表面的膜电容, n_1 为电极表面膜电容的弥散指数, R_f 表示电极表面的膜电阻, Z_w 为 Warburg 阻抗, 各参数拟合结果分别列于表 1 (灭菌海水) 和表 2 (天然海水) 中。

由表 1 和 2 可知, 在天然海水中, 铝合金在整个实验周期内其表面 R_{ct} 均大于其在灭菌海水中整个实验周期内表面 R_{ct} , 且随着浸泡时间的延长, 这种差距增大, 表明在天然海水中, 铝合金电极较其在灭菌海水中得到更强的腐蚀抑制作用, 说明天然海水生物膜的形成及其代谢活动对铝合金具有腐蚀抑制作用, 结果与文献中报道的关于生物膜抑制 2024 铝合金点蚀的实验结果一致^[15-17,19,20,29,30]。同时, 还可知, 在天然海水中浸泡的铝合金电极, 其表面产物膜的弥散指数 n_1 大于其在灭菌海水中表面产物膜的弥散指数 n_1 , 说明浸泡于天然海水中的铝合金电极, 其表面形成的产物膜较其浸泡于灭菌海水中表面形成的产物膜致密性要好; 另外, 在天然海水中浸泡的铝合金电极, 其表面形成的产物膜电容小于其在灭菌海水中表面形成的产物膜电容, 根据 $d = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{C_{dl}}$ (式中, d 为膜厚, ϵ 为膜的介电常数, ϵ_0 为真空下的介

电常数, A 为膜暴露面积, C_{dl} 为膜电容), 可知膜电容与膜厚成反比^[31,32], 说明浸泡于天然海水中的铝合金电极, 其表面形成的产物膜膜厚要大于其在灭菌海水中表面形成的产物膜厚; 最后, 可知在天然海水中浸泡的铝合金电极, 其表面双电层电容 C_{dl} 小于其在灭菌海水中的表面双电层电容 C_{dl} , 说明浸泡于天然海水中的铝合金, 其表面双电层阻抗大于其在灭菌海水中的表面双电层电容的阻抗。因此, 天然海水中, 铝合金电极表面生物膜的形成及其代谢活动能够巩固电极表面形成的氢氧化铝钝化膜, 使电极表面形成的保护膜厚度增加和致密性加强, 从而使电极表面的双电层电容 C_{dl} 减小, 表面电荷传递电阻 R_{ct} 增大, 最终抑制 5083 铝合金电极的腐蚀。

3.3 动电位极化曲线测量结果

如图 4 所示为铝合金分别在灭菌海水和天然海水中浸泡 30 d 后的动电位极化曲线, 其拟合结果列于表 3 中, 其中 B_a 为铝合金电极的阳极塔菲尔斜率, B_c 为铝合金电极的阴极塔菲尔斜率, E_{corr} 为铝合金电极的自腐蚀电位, E_{pit} 为铝合金电极的点蚀电位。

从表 3 中可看出, 在浸泡 30 d 后, 铝合金电极在天然海水中的点蚀电位 (E_{pit}) 较其在灭菌海水中

表 1 5083 铝合金在灭菌海水中不同浸泡时间下的电化学阻抗谱拟结果
Table 1 Parameters of EIS for 5083 AA in sterile seawater after different days of immersion

t / d	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Y_0 / \mu\text{S} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	n_1	$R_f / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_w / \mu\Omega \cdot \text{s}^{-0.5} \cdot \text{cm}^2$
0	2.63	---	---	---	8.64	4.40	454.00
4	7.93	19.93	0.8601	810.6	1.40	21.35	1816.00
8	10.6	22.18	0.8218	141.5	3.55	23.67	---
10	13.11	22.19	0.8156	168.3	4.33	27.21	---
14	14.39	24.67	0.8220	191.4	5.03	29.74	---
18	18.79	27.24	0.7988	213.1	5.32	47.48	---
19	17.12	26.96	0.8031	169.4	6.05	40.71	---
20	16.42	27.62	0.8097	164.0	5.99	40.83	---

表 2 5083 铝合金在天然海水中不同浸泡时间下的电化学阻抗谱拟结果
Table 2 Parameters of EIS for 5083 AA in natural seawater after different days of immersion

t / d	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Y_0 / \mu\text{S} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	n_1	$R_f / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_w / \mu\Omega \cdot \text{s}^{-0.5} \cdot \text{cm}^2$
0	3.676	---	---	---	9.88	4.73	449.90
6	4.345	20.71	0.8827	128.4	2.70	33.47	157.00
11	5.231	24.51	0.8619	172.5	3.61	36.18	136.30
14	7.324	20.94	0.8516	183.5	3.15	70.39	78.60
19	7.677	11.48	0.8798	194.9	1.68	204.50	20.82
23	7.17	13.96	0.8658	109.8	2.16	200.50	21.61
28	9.361	9.05	0.8932	132.9	1.69	224.00	22.90

chinaXiv:202303.10512v1

的点蚀电位 (E_{pit}) 发生较大的正移,由灭菌海水中的 -0.4677 V 增大到天然海水中的 -0.2783 V ,正移了 189.4 mV ,说明天然海水中铝合金电极表面生物膜的形成及代谢活动对铝合金电极具有点蚀抑制作用,结果与EIS测量结果一致。另外,从表3中可看出,浸泡于天然海水中的铝合金电极的阴极塔菲尔斜率 (B_c) 和阳极塔菲尔斜率 (B_a) 均大于其在灭菌海水中的阴极Tafel斜率 (B_c) 和阳极Tafel斜率 (B_a),说明,在天然海水中,铝合金的阴极反应速率和阳极反应速率均慢于其在灭菌海水中的阴极反应速率和阳极反应速率,因此,天然海水中5083铝合金表面生物膜的形成及代谢活动抑制了其表面的阴极还原反应和阳极溶解反应,从而抑制了5083铝合金的点蚀。

3.4 表面分析结果

3.4.1 荧光电子显微镜观察结果 5083 铝合金挂片在天然海水中浸泡6 d后的荧光电镜照片如图5所示,由图中可以看出,5083铝合金挂片在天然海水中浸泡6 d后,铝合金表面有许多微生物附着,形成海洋微生物膜,由于浸泡时间较短,形成的生物膜并不是均匀分布在5083铝合金挂片表面。

3.4.2 SEM 和 EDS 分析结果 图6所示为

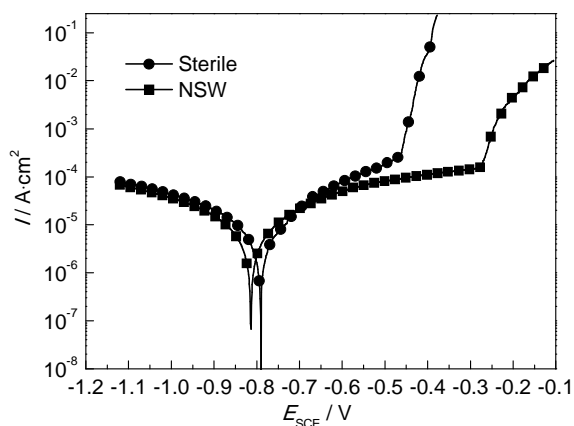


图4 5083 铝合金分别在灭菌海水和天然海水中浸泡30 d 的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of 5083 AA in sterile and natural seawater after 30 d

表3 5083 铝合金分别在灭菌海水和天然海水中的动电位极化曲线拟合结果

Table 3 Parameters of potentiodynamic polarization curves of 5083 AA in sterile and natural seawater

Seawater	B_a / mV	B_c / mV	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$E_{\text{pit}} / \text{V}$
Sterile	170.60	228.33	-0.7902	-0.4677
Natural	303.17	317.00	-0.8138	-0.2783

5083 铝合金挂片分别在灭菌海水和天然海水中浸泡22 d后的SEM像和对应的EDS结果。从图6a1可看出,5083铝合金在灭菌海水中浸泡22 d后其表面形成疏松、多孔结构的腐蚀产物,局部有突起,该结构下可能有点蚀的发生。结合能谱图可知,这些产物大部分为片状的Al和Mg氢氧化物晶体,同时还含有C,P及铝基体中含有的一些合金元素所形成的产物,P的出现可能是因为在5083铝合金表面形成了磷酸盐,一般情况下,磷酸盐能够巩固金属表面的产物膜,对金属腐蚀具有抑制作用^[8-10,33]。由图6b1可看出,5083铝合金在天然海水中浸泡22 d后,其表面的产物膜完整性较好,同时在其表面还附着有微生物,结合能谱图可知,其表面出现了大量的C,O,Na和P等,说明在其表面形成了生物膜,生物膜的形成及胞外聚合物 (EPS) 是导致大量C,O,Na和P出现的主要原因。

一般情况下,铝合金中掺杂的其它元素能够与Al基底元素形成中间相(如 Si_2Mg 相和 $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_5$ 相等),而这些铝合金基体中分散的中间相是铝合金表面易发生点蚀的部位^[34]。据报道,Mg-Si相(Si_2Mg)^[35]和 β 相(Al_3Mg_5 和 Al_3Mg_2)^[36]的腐蚀电位低于铝合金基底的腐蚀电位。因此,当铝合金刚开始暴露于腐蚀的环境中时,这些中间相易成为阳极发生溶解反应,而生成的Al和Mg氢氧化物覆盖在点蚀位置处,之后又能够阻止点蚀的进一步发展^[37]。结合能谱图可知,5083铝合金在灭菌海水中浸泡22 d后,其表面出现了较高含量的Mg和Si,说明在灭菌海水中浸泡22 d后,5083铝合金表面生成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 ,可能是因为基体中的Mg-Si相(Si_2Mg)和 β 相(Al_3Mg_5 和 Al_3Mg_2)发生了溶解反应,而其在天然海水中浸泡22 d后表面出现含量较低的Mg、Si,说明基体中发生的Mg-Si相(Si_2Mg)和 β 相(Al_3Mg_5 和 Al_3Mg_2)溶解反应较弱,可能是因为生物膜的形成和

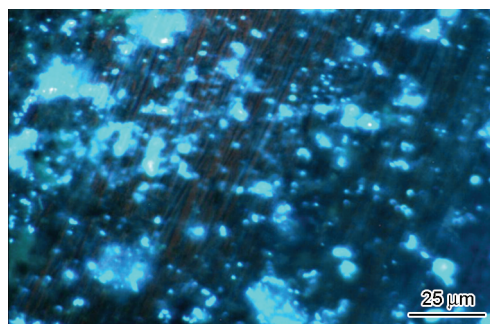


图5 5083 铝合金在天然海水中浸泡6 d后的荧光电子显微像

Fig.5 Epifluorescence microscopy of 5083 AA exposed to natural seawater for 6 d

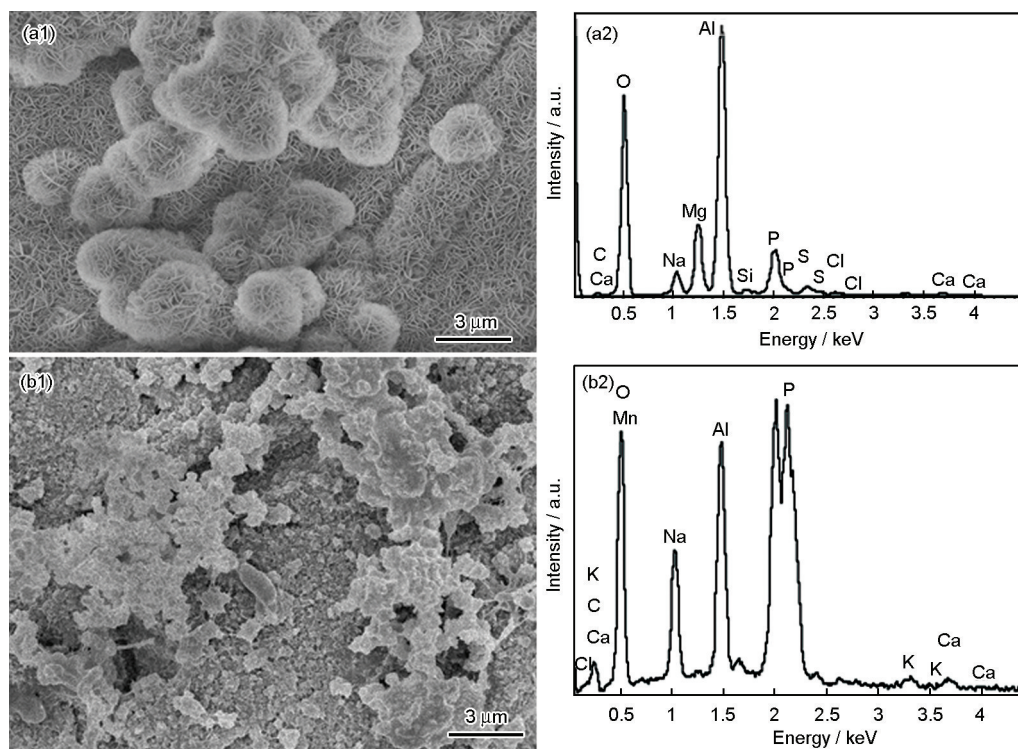


图6 5083 铝合金在灭菌海水中和天然海水中浸泡 22 d 后的 SEM 像和 EDS 谱

Fig.6 SEM images (a1, b1) and EDS spectra (a2, b2) of 5083 AA in sterile (a1, a2) and natural (b1, b2) seawater after 22 d of immersion

代谢活动能够阻止 5083 铝合金基底中中间相的溶解反应,从而抑制 5083 铝合金的点蚀。

4 结论

在初期天然海水生物膜的作用下,5083AA 的 OCP 发生负移,点蚀电位发生正移,电荷转移电阻增大,天然海水生物膜对其腐蚀具有抑制作用,且随着时间增长这种抑制作用先增强后降低,这种抑制作用可能是以下两个个方面共同作用的结果:

(1) 生物膜通过呼吸作用,降低材料表面的氧含量,同时生物膜及其胞外聚合物也能够形成一层物理阻挡层,阻止体相中的溶解氧向铝合金表面扩散,而抑制铝合金的腐蚀。

(2) 在生物膜的作用下,阻止铝合金基底中间相的溶解,抑制点蚀的发生。

另外,浸泡初期,随时间延长灭菌海水对 5083AA 也具有一定的腐蚀抑制作用,这种抑制作用可能是由于在材料表面形成 Al、Mg 氢氧化物等锈蚀产物对铝合金基体具有一定的保护作用。

参考文献

- [1] Hamilton W A. The role of sulfate-reducing bacteria in anaerobic corrosion [J]. J. Appl. Bacteriol., 1983, 55(3): R3
- [2] Antony P J, Chongdar S, Kumar P, et al. Corrosion of 2205 duplex stainless steel in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(12): 3985
- [3] Castaneda H, Benetton X D. SRB-biofilm influence in active corro-

sion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions [J]. Corros. Sci., 2008, 50(4): 1169

- [4] Duan J Z, Wu S R, Zhang X J, et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater [J]. Electrochim. Acta, 2008, 54(1): 22
- [5] Malard E, Kervadec D, Gil O, et al. Interactions between steels and sulphide-producing bacteria—Corrosion of carbon steels and low-alloy steels in natural seawater [J]. Electrochim. Acta, 2008, 54(1): 8
- [6] Cetin D, Aksu M L. Corrosion behavior of low-alloy steel in the presence of *Desulfotomaculum* sp [J]. Corros. Sci., 2009, 51(8): 1584
- [7] Jayaraman A, Earthman J C, Wood T K. Corrosion inhibition by aerobic biofilms on SAE 1018 steel [J]. Appl. Microbiol. Biot., 1997, 47(1): 62
- [8] Volkland H P, Harms H, Knopf K, et al. Corrosion inhibition of mild steel by bacteria [J]. Biofouling, 2000, 15(4): 287
- [9] Gunasekaran G, Chongdar S, Gaonkar S N, et al. Influence of bacteria on film formation inhibiting corrosion [J]. Corros. Sci., 2004, 46(8): 1953
- [10] Chongdar S, Gunasekaran G, Kumar P. Corrosion inhibition of mild steel by aerobic biofilm [J]. Electrochim. Acta, 2005, 50(24): 4655
- [11] Syrett B C, Arps P J, Earthman J C, et al. Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB)-An update [A]. Corrosion in Refinery Petrochemical and Power Generation Plants, Proceedings [C], 2000, 387
- [12] Ornek D, Wood T K, Hsu C H, et al. Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) on brass in different media [J]. Cor-

- ros. Sci., 2002, 44(10): 2291
- [13] Arps P J, Xu L C, Green R M, et al. Field evaluation of corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) [A]. Corrosion/2003 [C]. Houston, TX: NACE International, 2003: 03714
- [14] Jayaraman A, Cheng E T, Earthman J C, et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE1018 steel through oxygen depletion [J]. Appl. Microbiol. Biot., 1997, 48(1): 11
- [15] Jayaraman A, Ornek D, Duarte D A, et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of copper and aluminum [J]. Appl. Microbiol. Biot., 1999, 52(6): 787
- [16] Nagiub A, Mansfeld F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition using electrochemical noise analysis [J]. Corros. Sci., 2001, 43(11): 2001
- [17] Nagiub A, Mansfeld F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA [J]. Electrochim. Acta, 2002, 47(13/14): 2319
- [18] Ponmariappan S, Maruthamuthu S, Palaniappan R. Inhibition of corrosion of mild steel by staphylococcus SP [J]. Trans. SAEST, 2004, 39(4): 99
- [19] Ornek D, Jayarman A, Syrett B C, et al. Pitting corrosion inhibition of aluminum 2024 by Bacillus biofilms secreting polyaspartate or gamma-polyglutamate [J]. Appl. Microbiol. Biot., 2002, 58(5): 651
- [20] Ornek D, Wood T K, Hsu C H, et al. Pitting corrosion control of aluminum 2024 using protective biofilms that secrete corrosion inhibitors [J]. Corrosion, 2002, 58(9): 761
- [21] Dubiel M, Hsu C H, Chien C C, et al. Microbial iron respiration can protect steel from corrosion [J]. Appl. Microbiol. Biot., 2002, 68(3): 1440
- [22] Lee A K, Newman D K. Microbial iron respiration: impacts on corrosion processes [J]. Appl. Microbiol. Biot., 2003, 62(2/3): 134
- [23] Herrera L K, Videla H A. Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel [J]. Int. Biodeter Biodegr, 2009, 63(7): 891
- [24] Videla H A, Le Borgne S, Panter C, et al. Mic of steels by iron reducing bacteria [A]. Corrosion/08 paper no 505 NACE International [C]. Houston, 2008
- [25] Mehanna M, Basseguy R, Delia M L, et al. Role of direct microbial electron transfer in corrosion of steels [J]. Electrochem. Commun., 2009, 11(3): 568
- [26] Mehanna M, Basseguy R, Delia M L, et al. Geobacter sulfurreducens can protect 304L stainless steel against pitting in conditions of low electron acceptor concentrations [J]. Electrochem. Commun., 2010, 12(6): 724
- [27] Mehanna M, Basseguy R, Delia M L, et al. Geobacter species enhances pit depth on 304L stainless steel in a medium lacking with electron donor [J]. Electrochem. Commun., 2009, 11(7): 1476
- [28] 许凤玲. 海洋生物膜的电活性及其在微生物燃料电池中的应用基础研究 [D]. 青岛: 中国科学院研究生院 (海洋研究所), 2009
- [29] Ornek D, Jayaraman A, Wood T K, et al. Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater [J]. Corros. Sci., 2001, 43(11): 2121
- [30] Zuo R J, Kus E, Mansfeld F, et al. The importance of live biofilms in corrosion protection [J]. Corros. Sci., 2005, 47(2): 279
- [31] Kus E, Neelson K, Mansfeld F. The bacterial battery and the effect of different exposure conditions on biofilm properties [J]. Electrochim. Acta, 2008, 54(1): 47
- [32] Juzeliunas E, Ramanauskas R, Lugauskas A, et al. Influence of wild strain Bacillus mycoides on metals: From corrosion acceleration to environmentally friendly protection [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51(27): 6085
- [33] Franklin M J, White D C, Isaacs H S. A study of carbon-steel corrosion inhibition by phosphate ions and by an organic buffer using a scanning vibrating electrode [J]. Corros. Sci., 1992, 33(2): 251
- [34] Bethencourt M, Botana F J, Calvino J J, et al. A SEM and EDS insight into the corrosion process of AA 5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions [J]. Electron. Microsc., 1998, (2): 103
- [35] Mizuno K, Nylund A, Oleffjord I. Surface reactions during pickling of an aluminium-magnesium-silicon alloy in phosphoric acid [J]. Corros. Sci., 2001, 43(2): 381
- [36] Jones R H, Baer D R, Danielson M J, et al. Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy [J]. Metall. Mater. Trans., 2001, 32A(7): 1699
- [37] Yasakau K A, Zheludkevich M L, Lamaka S V, et al. Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA 5083 [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(27): 7651